Über die Elektrolyse von Estersalzen mehrbasischer, ungesättigter Säuren.

DIPLOM-INGENIEUR
OSKAR RAEITHEL
SCHWARZENBACH a. S.

München 1911.
Druck von Carl Kuhn, Hirtenstrasse 16.

Vorliegende Arbeit wurde im elektrochemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Laboratoriums-Vorstand Herrn Professor Dr. W. Muthmann für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse an dieser Stelle herzlichst zu danken.

Ganz besonderen Dank schulde ich meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. H. Hofer, unter dessen liebenswürdiger Leitung die Arbeit ausgeführt wurde, für das mir stets bewiesene Wohlwollen sowie für die tatkräftige Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit.

Über die Elektrolyse von Estersalzen mehrbasischer, ungesättigter Säuren.

Von der Kgl. Technischen Hochschule zu München zur Erlangung der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

Diplom-Ingenieur OSKAR RAEITHEL

aus Schwarzenbach a. S. (Oberfranken).

Korreferent:

hmann. Prof. Dr. Gustav Schultz.

6 GL G. VAN

lichen Prüfung 12. Mai 1911.

München 1911.

Druck von Carl Kuhn, Hirtenstrasse 15.

Inhalts-Verzeichnis.

Einleitung 1
Experimenteller Teil 10
A. Versuche mit Estersalzen der Phenylitaconsäure 10
Darstellung der Phenylitaconsäure 10
Herstellung der Phenylparaconsäure 11
Esterifizierung der Phenylparaconsäure 12
Überführung in die Phenylitaconsäure 13
Herstellung des Estersalzes I 16
Herstellung des Estersalzes II 17
Elektrolyse des Estersalzes I mit Kaliumacetat 19
Untersuchung des Elektrolysenprodukts 20
Elektrolyse des Estersalzes II mit Kaliumacetat 22
Untersuchung des Elektrolysenprodukts 23
B. Versuche mit Estersalzen der Aconitsäure 27
Herstellung des Esterkaliumsalzes der Aconitsäure . . . 27
Herstellung des Kaliumäthylmalonats 33
Elektrolyse des Esterkaliumsalzes der Aconitsäure mit Kaliumäthylmalonat 34
Untersuchung des Rückstandes des Elektrolyten . . . 35
Untersuchung des Esters 36
Untersuchung der Fraktionen von 80^0—91^0 u. 91^0—94^0 37
Untersuchung der Fraktion 100^0—110^0 38
Untersuchung des Rückstandes 40

Einleitung.

Leitet man den elektrischen Strom durch eine Lösung eines anorganischen Salzes, so tritt im allgemeinen eine Spaltung des Moleküls ein. Die elektrolytischen Reste werden entweder als solche abgeschieden oder sie reagieren mit dem als Lösungsmittel verwendeten Wasser. Synthetische Produkte konnten nur in sehr seltenen Fällen erhalten werden.

Merkwürdigerweise verhalten sich die Salze organischer Säuren fast umgekehrt; sie zeigen bei der Elektrolyse grosse Neigung, synthetische Produkte zu liefern.

Die ersten Versuche dieser Art wurden um die Mitte des vorigen Jahrhunderts von Kolbe[1]) gemacht. Er fand, dass bei der Elektrolyse der Salze einbasischer Fettsäuren Kohlenwasserstoffe der Fettreihe entstehen.

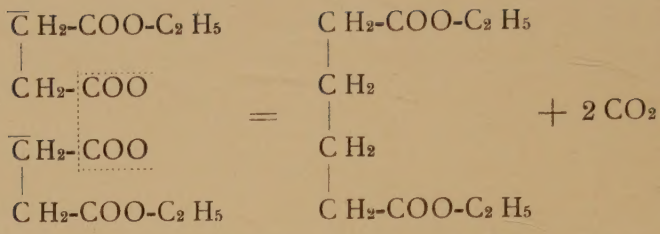
So erhielt er aus Kaliumacetat Aethan und Kohlensäure.

$$\begin{matrix} \overline{C}\,H_3\,COO \\ \overline{C}\,H_3\,COO \end{matrix} = C_2H_6 + 2\,CO_2$$

Die Reaktion verläuft also in der Weise, dass zwei Anionen unter Kohlensäureabspaltung zusammentreten.

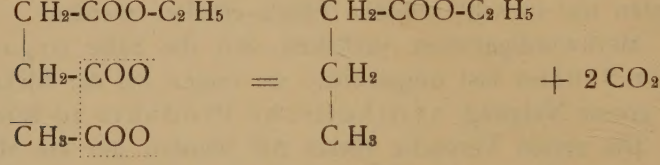
Von der Guthrie'schen Beobachtung ausgehend, dass Estergruppen elektrolytisch nicht abgespalten werden, gelangten Crum-Brown und Walker sehr viel später durch Elektrolyse der Estersalze zweibasischer Fettsäuren zu den Estern höherer zweibasischer Fettsäuren. Sie erhielten beispielsweise aus dem Aethylkaliumsuccinat den Adipinsäurediäthylester.

[1]) Liebigs Annalen 69. 279.



Durch die Arbeiten von v. Miller und Hofer[1]) wurden diese Synthesen ganz besonders erweitert. Sie führten Eletrolysen von einbasischen fettsauren Salzen mit Estersalzen zweibasischer Fettsäuren aus und gelangten so zu höheren einbasischen Fettsäuren.

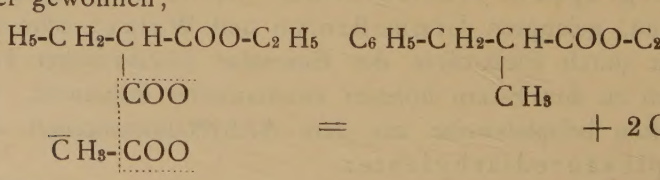
Kaliumacetat und Esterkaliumsuccinat lieferten so den Buttersäureäthylester.



Diese elektrosynthetische Methode erwies sich von allgemeinster Anwendbarkeit, da es gelang, durch die Beifügung von fettsauren Salzen auch solche organische Salze zu elektrosynthetischer Reaktion zu veranlassen, die sonst nicht in dieser Weise zu reagieren vermögen.

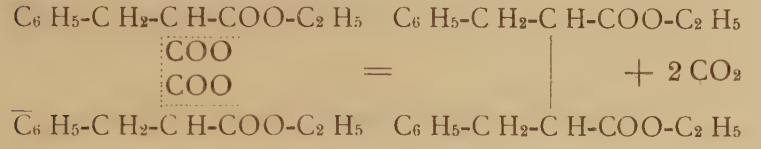
So zeigten Estersalze solcher Säuren, die für sich elektrolisiert nicht synthetisch reagieren, nun die Crum Brown und Walker'sche Reaktion.

Bei der Elektrolyse des Esterkaliumbenzylmalonats mit Kaliumacetat wurde beispielsweise nicht nur das aus beiden Salzen entstehende Produkt α Methylhydrozimmtsäureester gewonnen;



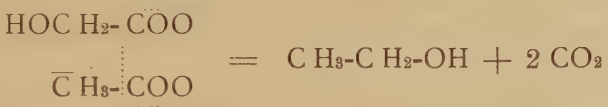
[1]) B. 28, 2427.

sondern es bildete sich auch der von Brown und Walker nicht erhaltene Dibenzylbernsteinsäurediäthylester.

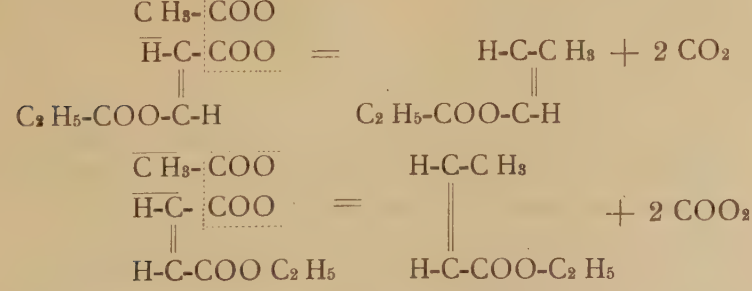


Nach derselben Methode wurden auch aus hydroxylierten Mono- und Dikarbonsäuren aus ungesättigten Säuren synthetische Produkte erhalten, während diese Säuren für sich elektrolisiert durch den elektrolytischen Sauerstoff unter Bildung von Aldehyden und anderen Oxydationsprodukten zerstört wurden.

Reindel bekam auf diese Weise bei der Elektrolyse von glykolsaurem Natrium mit Kaliumacetat Aethylalkokol nach der Gleichung:



Auch die Estersäuren der ungesättigten Dikarbonsäuren, wie Fumar- und Maleïnsäure gaben mit Kaliumacetat synthetische Produkte, so erhielt Bloch durch Elektrolyse von Kaliumäthylfumarat mit Kaliumacetat und von Kaliumäthylmaleïnat mit Kaliumacetat zwei isomere Crotonsäuren.



Bislang waren dies die einzigen der ungesättigten Säuren, die nach der v. Miller-Hofer'schen Anordnung untersucht worden waren. Es erschien aber nötig, auch

einen aromatischen Vertreter dieser Säuren auf sein elektrolytisches Verhalten zu prüfen.

Herr Professor Dr. Hofer stellte mir deshalb die Aufgabe, die Elektrolyse von Estersalzen der Phenylitaconsäure mit Kaliumacetat auszuführen.

Die Konstitutionsformel dieser Säuren ist folgende:

$$C_6H_5\text{-}CH = \underset{\displaystyle CH_2COOH}{\overset{\displaystyle |}{C}}\text{-}COOH$$

Aus ihr ist ersichtlich, dass zwei verschiedene Estersalze möglich sind, denn die Stellung der Carboxylgruppen gegenüber den anderen Atomgruppen ist eine verschiedene.

Die beiden Estersalze liessen sich in bekannter Weise herstellen und zwar das sogenannte Estersalz I durch Neutralisation der durch Halbesterifizierung entstandenen Estersäure und das Estersalz II im Einklang mit der Wegscheider'schen Veresterungstheorie[1]) durch Halbverseifen des Diesters.

Es war nun ausserordentlich interessant, dass die beiden Estersalze sich bezüglich des Eintretens synthetischer Reaktion total verschieden verhielten.

Bei der Elektrolyse des Estersalzes I mit Kaliumacetat wäre bei einer synthetischen Reaktion β Methylphenylvinylessigsäureester zu erwarten nach der Gleichung:

$$\overline{C}H_3\text{-}COO$$
$$\overline{C}_6H_5\text{-}CH = \underset{\displaystyle CH_2COO\text{-}CH_5}{\overset{\displaystyle |}{C}}\text{-}COO \quad = \quad C_6H_5\text{-}CH = \underset{\displaystyle CH_2\text{-}COO\text{-}CH_5}{\overset{\displaystyle |}{C}}\text{-}CH_3$$

Diese Reaktion trat aber nicht ein, denn es fand überhaupt keine Esterabscheidung statt, sondern es wurde nur die Säure regeneriert, nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_5\text{-}CH = \underset{\displaystyle CH_2COOC_2H}{\overset{\displaystyle |}{C}}\text{-}COO \quad \overset{+H_2O=O+}{\nearrow} \quad 2\,C_6H_5\text{-}CH = \underset{\displaystyle CH_2\text{-}COOC_2H_5}{\overset{\displaystyle |}{C}}\text{-}COOH$$

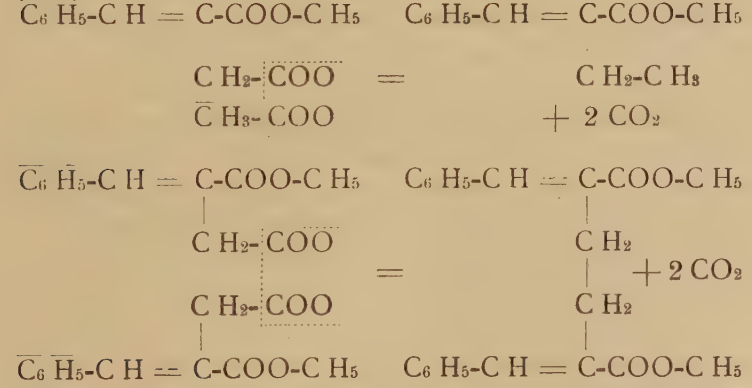
[1]) M. 16, 75. B. 28,1468 und Brühl ib. 1913.

Dass die Regeneration die Hauptreaktion bildet, ging auch schon aus der verhältnismässig grossen Menge Sauerstoff und Kohlenoxyd hervor, die durch die Gasanalysen festgestellt wurde.

Das Resultat der Elektrolyse bestätigte nur die schon bei der Untersuchung der Dibenzylessigsäure [1]), der Phenylessigsäure, der Zimmt- und Hydrozimmtsäure gefundene Tatsache, dass die benachbarte Phenylgruppe synthesenverhindernd wirkt. Ausserdem ist es nicht unmöglich, dass die doppelte Bindung von grossem Einfluss auf den elektrosynthetischen Vorgang ist, insofern dadurch besonders Oxydationsprozesse und Abspaltungen eintreten.

Das Estersalz II gab, wenn auch nicht in grossem Masse die erwarteten synthetischen Produkte.

Bei der Elektrolyse mit Kaliumacetat entstand, einerseits nach der v. Miller-Hofer'schen Synthese Phenylangelikasäureäthylester, andererseits nach der Brown-Walker'schen Syntese Dibenzaladipinsäurediäthylester.



Wegen der geringen Menge des Estersalzes konnte ein Versuch, die Elektrolyse ohne Zusatz von Kaliumacetat durchzuführen, nicht angestellt werden. Es liess sich also nicht feststellen, ob dieses Estersalz auch für sich schon die Brown-Walker'sche Reaktion eingeht; doch dürfte nach

[1]) Hausser. Diss. 1901. Bonn.

den Erfahrungen, die vorliegen, sicher sein, dass eine solche Reaktion nicht eintreten kann, sodass also auch hier wieder der Zusatz von Kaliumacetat sich als synthesenbegünstigend erweist.

Bei der vorliegenden Untersuchung hat sich also das merkwürdige Resultat ergeben, dass von den beiden Estersalzen der Phenylitaconsäure das eine, bei welchem die freie Carboxylgruppe der doppelten Bindung am nächsten steht, eine Synthese nicht eingeht. Man könnte daher annehmen, dass gerade dieser Umstand die Ursache für das abweichende Verhalten gegenüber dem Estersalz II ist, bei dem zwischen der freien Carboxylgruppe und dem doppelt gebundenen Kohlenstoffatom noch eine CH_2 Gruppe eingeschaltet ist. Allerdings ergibt sich dann ein gewisser Gegensatz zu Resultaten, die bei einer von Frl. Tillmann ebenfalls im elektrochemischen Laboratorium ausgeführten Untersuchung über die Elektrolyse von Estersalzen der Akonitsäure erhalten wurden.

Tillmann hat die Elektrolyse von Diestersalzen der Akonitsäure mit fettsauren Salzen ausgeführt, um die Konstitution dieser Estersalze festzustellen.

Da die Akonitsäure eine dreibasische Säure ist, mit drei verschiedenartigen Carboxylgruppen, so sind natürlich eine grosse Zahl verschiedener Estersäuren möglich. Sehen wir von den Monoestersäuren ab, die nach der Untersuchung von Tillmann sich nur wenig günstig verhalten, so existieren von Diestersäuren allein drei Isomere, denen die folgenden Formeln zukommen.

I. $CH_2\text{-}COO\text{-}C_2H_5$
$C\text{-}COO\text{-}CH_5$
$CH\text{-}COO\text{-}H$

II. $CH_2\text{-}COO\text{-}C_2H_5$
$C\text{-}COO\text{-}H$
$CH\text{-}COO\text{-}C_2H_5$

III. $CH_2\text{-}COO\text{-}H$
$C\text{-}COO\text{-}C_2H_5$
$CH\text{-}COO\text{-}C_2H_5$

Tillmann konnte nun feststellen, dass man durch teilweise Esterifizierung der Akonitsäure zu einer Diestersäure gelangt, der die Formel I zukommt. Sie erhielt nämlich bei der Elektrolyse des Estersalzes dieser Estersäure mit Kaliumacetat Methylitaconsäureester, dem die Formel

zukommt. Homomesaconsäureester, der der Estersäure II entspricht, wurde dabei nur in Spuren nachgewiesen.

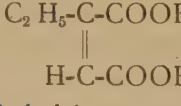
Eine andre Säure musste nach der Wegscheider'schen Theorie durch Drittelsverseifung des Triesters entstehen.

Tillmann führte diese Drittelsverseifung zuerst mit alkoholischem Kaliumhydroxyd aus. Das tatsächlich erhaltene Estersalz war aber wegen seiner intensiven Braunfärbung, die von bereits eingetretener Zersetzung herrührte, für die Elektrolyse ungeeignet. Bei einem Versuch, die Verseifung mit Salzsäure auszuführen, wurde nur Akonitsäure und unveränderter Triester erhalten. Dagegen gelang es in einfacher Weise die gewünschte Estersäure durch Erhitzen des Triäthylesters mit konz. Schwefelsäure bei Gegenwart von Alkohol und Wasser herzustellen.

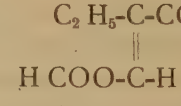
Nimmt man an, dass der Esterifizierungsvorgang zu einem Gleichgewicht führt, indem nebeneinander Monoestersäure, Diestersäure und Triester vorhanden sein müssen, so muss ein ähnliches Gleichgewicht sich auch aus dem Triester erhalten lassen, wenn man entsprechende Mengen von Alkohol, Wasser und konzentrierter Schwefelsäure verwendet, d. h. da nun der Triester verseift wird, muss eine andere Estersäure als bei der Esterifizierung entstehen. Zur ungefähren Berechnung der Mengenverhältnisse an Ester, Alkohol, Wasser und Säure dienten die Ausbeuten der verschiedenen Produkte, die bei der Esterifizierung erhalten wurden. Es wurde festgestellt, dass

durch vierstündiges Erhitzen eines Gemisches von 50 gr Ester, 15 gr Alkohol, 10 gr Wasser und 1,5 gr konz. Schwefelsäure 41% des angewandten Triesters in Diestersäure umgesetzt werden. Die so erhaltene Diestersäure ist nur schwach gelb gefärbt und kann ohne weitere Reinigung zur Elektrolyse verwendet werden. Bei der Elektrolyse ihres Esterkaliumsalzes mit Kaliumacetat resultierte nur Homomesaconsäureester. Der Estersäure kommt also die Formel II zu. Die Reaktion verlief in diesem Falle schon viel ungünstiger, als beim Estersalz I, was sich vielleicht durch die Lage des freien Carboxyls im Molekül erklären lässt, welches durch die Nähe der beiden Estergruppen eine starke sterische Abschliessung erfährt.

Die der Formel III entsprechende Diestersäure wurde als solche nicht dargestellt. Ihre Anwesenheit konnte nur bei der Untersuchung der Elektrolysenprodukte aus dem Estersalz I in Spuren festgestellt werden. Bei der Wasserdampfdestillation der erhaltenen Säuren wurde die malëinoide Form der nach Formel III möglichen Säure, die Methylcitraconsäure in Spuren nachgewiesen. Die fumaroide Form, die Methylmesaconsäure konnte nicht aufgefunden werden.



Methylcitraconsäure



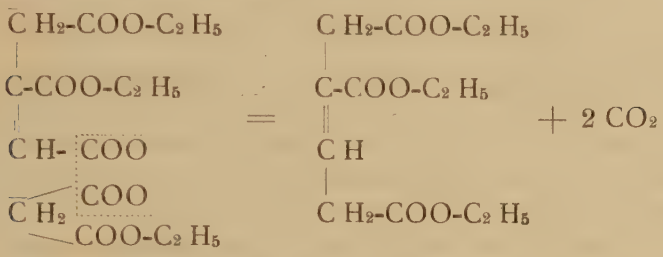
Methylmesaconsäure

Um zu sehen, ob die Estersalze der Akonitsäure auch weitere elektrosynthetische Reaktionen eingehen und um vielleicht zu homologen Säuren zu gelangen, wollte ich ein Diestersalz der Akonitsäure mit Kaliumäthylmalonat der Elektrolyse unterwerfen.

Beim Eintritt einer synthetischen Reaktion ist β Butentricarbonsäuretriäthylester zu erwarten, von dem die zu Grunde liegende Säure allerdings noch nicht dargestellt wurde.

Bei der Untersuchung des Elektrolysenproduktes konnte auch nach mühseligen Reinigungsoperationen eine kleine Menge einer Säure isoliert werden, die auf Grund des

Resultates eines Titrationsversuches wohl die erwartete β Butentricarbonsäure sein dürfte.



Ein grosser Teil des Elektrolysenproduktes konnte trotz Anwendung der verschiedensten Untersuchungsmethoden nicht identifiziert werden. Es dürfte sich um Zersetzungs- bezw. Oxydationsprodukte handeln, wie solche bei den hier in Frage kommenden komplizierten ungesättigten Körpern leicht entstehen.

Diese Untersuchung hat gelehrt, dass die Schwierigkeiten bei der Gewinnung elektrosynthetischer Produkte bei ungesättigten Polycarbonsäuren ganz ausserordentliche sind und dass die Möglichkeit, gut charakterisierte Elektrolysenprodukte zu erhalten, mit der Grösse der Moleküle der zusammenwirkenden Elektrolyte immer geringer und geringer wird. Eine genaue Untersuchung würde im vorliegenden Falle die Anwendung ausserordentlich grosser Substanzmengen erfordert haben. Da dies aber in keinem Verhältnis zum erzielbaren Resultate stehen würde, habe ich weitere Versuche unterlassen.

Experimenteller Teil.

A. Versuche mit Estersalzen der Phenylitaconsäure.

Zur Darstellung der Phenylitaconsäure verfuhr ich nach den Angaben von Fittig und Jayne.[1]) Nach diesem Verfahren wird zuerst durch Kondensation von Natriumsuccinat mit Benzaldehyd bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid Phenylparaconsäure hergestellt, wobei gleichzeitig eine geringe Menge Phenylisocrotonsäure entsteht. Die Phenylparaconsäure wird dann esterifiziert und der erhaltene Ester mit Natriumäthylat zu Phenylitaconsäure umgesetzt. Die Reaktionen verlaufen nach folgenden Gleichungen:

1. $$\begin{array}{l} C_6H_5\text{-}C\text{-}H \\ \quad\;\; \| \\ \quad\;\; O \end{array} + \begin{array}{l} CH_2\text{-}COONa \\ | \\ CH_2\text{-}COONa \end{array} + \begin{array}{l} CH_3\text{-}CO \diagdown \\ \qquad\qquad O \\ CH_3\text{-}CO \diagup \end{array} =$$

$$2\,CH_3\text{-}COO\text{-}Na + \begin{array}{l} C_6H_5\text{-}CH\text{-}CH\text{-}(COOH)\text{-}CH_2 \\ \qquad\quad | \qquad\qquad\qquad\qquad | \\ \qquad\quad O\text{———————}CO \end{array}$$

2a. $$\begin{array}{l} C_6H_5\text{-}CH\text{-}CH(COOC_2H_5)H_2C \\ \qquad\quad | \qquad\qquad\qquad\qquad | \\ \qquad\quad O\text{———————}CO \end{array} + NaOC_2H_5 = C_2H_5OH$$

$$+ C_6H_5\text{-}CH = \begin{array}{l} C\text{-}COO\text{-}C_2H_5 \\ | \\ CH_2\text{-}COO\,Na \end{array}$$

2b. $$\begin{array}{l} C_6H_5\text{-}CH = C\text{-}COOC_2H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad CH_2COO\,Na \end{array} + NaOH = \begin{array}{l} C_6H_5\text{-}CH = C\text{-}COO\,Na \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad CH_2COO\,Na \end{array} + C_2H_5OH$$

3. $$\begin{array}{l} C_6H_5\text{-}CH\text{-}CH\text{-}(COOH)\text{-}H_2C \\ \qquad\quad | \qquad\qquad\qquad\qquad | \\ \qquad\quad O\text{———————}CO \end{array} = C_6H_5\text{-}CH = CH\text{-}CH_2COOH + CO_2$$

[1]) Liebigs Annalen 216, 256; 100, 65.

Die sämtlichen Materialien müssen, was in der Literatur nicht vermerkt ist, vollständig wasserfrei sein.

Herstellung der Phenylparaconsäure.

In zwei Glaskolben erhitzte ich je 320 gr Natriumsuccinat, das durch längeres Erhitzen im Thermostaten auf 120° entwässert wurde, 188 gr frisch destillierten Benzaldehyd und 204 gr reines Essigsäureanhydrid 6 Stunden am Rückflusskühler bei 108° bis 110°. Um diese Temperatur konstant zu erhalten, wurde ein Bad aus einer konzentrierten Chlorcalciumlösung verwendet, wobei das verdampfende Wasser von Zeit zu Zeit durch siedendes ersetzt wurde.

Um die Reaktion möglichst gleichmässig zu gestalten, war es nötig, den Kristallbrei öfters durchzurühren. Im Verlaufe des Prozesses trat eine mehr und mehr zunehmende Bräunung ein und am Schlusse der Reaktion war der Kolbeninhalt grünlich-braun gefärbt.

Die braune breiige Reaktionsmasse wurde sofort nach der Unterbrechung in siedendes Wasser gegossen und der überschüssige Benzaldehyd durch Wasserdampfdestillation übergetrieben. Ein Viertel des angewandten Benzaldehyds konnte dabei zurückgewonnen werden. Nach dem vollständigen Abdestillieren des Benzaldehyds wurde die Flüssigkeit von ausgeschiedenen harzigen Bestandteilen durch Filtration getrennt. Das noch etwas braun gefärbte Filtrat versetzte ich vorsichtig mit Salzsäure bis eben eine Trübung auftrat, worauf die dadurch in Freiheit gesetzte Essigsäure sich durch Eindampfen auf dem Wasserbade entfernen liess.

Beim Übergiessen des trockenen Salzrückstandes mit siedendem Wasser ging alles bis auf eine geringe Menge braunen Harzes in Lösung. Letzteres wurde abfiltriert, das erkaltete Filtrat dann bis zur Reaktion auf Tropäolinpapier mit Salzsäure versetzt und so ein Niederschlag von Phenylparacon- und Phenylisocrotonsäure als kristallinische schwach gelb gefärbte Masse erhalten. Nach dem Abfiltrieren musste der Niederschlag zur Entfernung der anhaftenden Salzsäure mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen werden, worauf das Trocknen durch Abpressen auf Tonteller erfolgte.

Zur Trennung beider Säuren, welche sich durch Digerieren mit Schwefelkohlenstoff bewerkstelligen lässt, übergoss ich das getrocknete Produkt in einem Kolben mit Schwefelkohlenstoff und erwärmte unter kräftigem Umschütteln längere Zeit am Rückflusskühler. Nach einviertelstündiger Dauer wurde das Lösungsmittel abgegossen und die Operation mit einer neuen Menge Schwefelkohlenstoff wiederholt. Hierauf wurde auf der Nutsche abgesaugt und die zurückgebliebene immer noch etwas gelblich gefärbte Säure auf dem Tonteller abgepresst. Ihre weitere Reinigung erfolgte durch Umkristallisieren aus heissem Wasser. Da die Säure unter Wasser schon bei 95° schmilzt und dadurch sich nur langsam löst, wurde die Flüssigkeit unter kräftigem Rühren mit dem Witt'schen Rührer zum Sieden erhitzt, wodurch sich alles bis auf einige kleine Harzteilchen löste. Nun wurde unter noch andauerndem Rühren rasch abgekühlt und so die Säure in schön kristallisierter Form abgeschieden. Die hauptsächlich am Boden der Kristallmasse befindlichen Harzteilchen konnten mechanisch von dem übrigen sehr reinen Anteil getrennt und durch Wiederholung dieser Kristallisierungsoperation schliesslich vollständig entfernt werden.

Die so erhaltene Säure bildete rein weisse seidenglänzende Nadeln und besass den richtigen Schmelzpunkt 99°. Aus der Schwefelkohlenstofflösung schied sich beim Verdunsten die bei der Kondensation als Nebenprodukt entstandene Phenylisocrotonsäure in blumenkohlartigen Kristalldrusen aus. Die Ausbeute betrug 175 gr Phenylparaconsäure und 40 gr Phenylisocrotonsäure.

Die Esterifizierung der Phenylparaconsäure geschah nach den Angaben von Fittig und Leoni[1]) durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure. Ich löste 150 gr Phenylparaconsäure in 132 gr absolutem Alkohol (vierfache theoretische Menge) unter Erwärmen auf. In die wiedererkaltende Lösung wurde nun während 8 Stunden trockenes Salzsäuregas unter Wasserkühlung eingeleitet. Nach 16stündigem Stehen wurde das

[1]) Liebigs Annalen 256, 65.

Einleiten von trockenem Salzsäuregas unter Erwärmen der Lösung auf dem Wasserbade nochmals 4 Stunden fortgesetzt und nach abermaligem längeren Stehenlassen das Einleiten von Salzsäuregas in der Kälte bis zur Sättigung vorgenommen.

Die anfänglich hellgelbe Lösung hatte sich ziemlich gebräunt. Die Entfernung des überschüssigen Alkohols und eines grossen Teils der gelösten Salzsäure geschah durch Eindampfen der Lösung auf ein Drittel ihres Volumens im Kohlensäurestrom. Der Rückstand wurde in Eiswasser gegossen, wodurch sich am Boden ein braunes Oel abschied, das im Scheidetrichter getrennt und mit Wasser und Sodalösung geschüttelt wurde, um etwa gebildete Estersäure zu entfernen. Aus der alkalischen Lösung liess sich dann der Ester mit Aether ausziehen. Nach dem Trocknen des ätherischen Auszuges mit Chorcalcium wurde der Aether abdestilliert und so 95 gr roher Ester erhalten. Durch Eindampfen des Eiswassers und der verschiedenen Waschwässer zur Trockne, Zersetzen der Rückstände mit Salzsäure und Ausziehen mit Aether gelang es nach dem Verdunsten des Aethers 55 gr unveresterte Phenylparaconsäure zurückzugewinnen. Diese Menge wurde durch Wiederholung des obigen Verfahrens ebenfalls in Ester übergeführt.

Die Reinigung des Esters geschah durch fraktionierte Destillation im Vakuum. Bei einem Druck von 12 mm ging bis 110° zuerst eine geringe Menge eines viel Salzsäure enthaltenden Oels über. Hierauf stieg die Temperatur rasch auf 205°, wo zwischen 205 und 207° der Ester bis auf einen ganz geringen festen, braunen Rückstand als schwach gelbes Oel überdestillierte.

Die Ausbeute an reinem Ester betrug 84 gr.

Zur Überführung des so erhaltenen Phenylparaconsäureesters in Phenylitaconsäure musste er mit Natriumäthylat behandelt werden. Die hiezu nötige Menge Natriumäthylat stellte ich durch Auflösen von 8,25 gr Natrium in 165 gr absolutem Alkohol unter Abhaltung von Luft und Feuchtigkeit her. Diese Lösung wurde unter Umschütteln dem Ester zugegeben, wodurch eine milchige Trübung auftrat. Nachdem das ganze auf dem Wasserbad

4 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt worden war, wurde der Alkohol abdestilliert und der Rückstand in Wasser gelöst. Der nicht in Reaktion getretene Ester konnte der wässerigen Lösung durch Ausäthern entzogen werden, seine Menge betrug 20 gr.

Die ausgeätherte Lösung enthält das Esternatriumsalz der Phenylitaconsäure (siehe Gleichung 2b). Da ich für die Elektrolyse das Estersalz benötigte, so hätte ich diese Lösung nur auf das Esterkaliumsalz verarbeiten brauchen. Es war aber wichtig für die Untersuchung, ein genau definiertes Estersalz zu verwenden; deshalb stellte ich zuerst die reine Säure dar.

Zu diesem Zweck wurde die wässerige Lösung zur vollständigen Verseifung mit Natronlauge versetzt und längere Zeit gekocht. Als nach einstündigem Kochen eine herausgenommene Probe, mit Salzsäure versetzt, keine ölige Ausscheidung mehr gab, sondern einen gelblichen festen Niederschlag, wurde abgekühlt und hierauf Salzsäure bis zur Reaktion auf Tropäolinpapier zugegeben. Dadurch fiel die freie Säure als gelblicher krümlicher Niederschlag aus. Dieser wurde abfiltriert, mit kaltem Wasser ausgewaschen, auf dem Tonteller abgepresst und in Aether gelöst.

Aus der ätherischen Lösung schieden sich beim Verdunsten blumenkohlartige Kristalldrusen aus, in einer Menge von 42 gr. Trotz genauester Einhaltung der Literaturangaben war die Ausbeute keine gute.

Da die Herstellung sehr langwierig war, wollte ich die Säure von C. A. F. Kahlbaum Berlin beziehen, erhielt aber nach längerer Zeit von der Firma die Antwort, dass eine Anzahl von Versuchen zur Darstellung der Phenylitaconsäure zu keinem Resultat geführt hätten. Es mussten also die elektrolytischen Untersuchungen mit dieser geringen Menge durchgeführt werden, da die Gewinnung grösserer Mengen von Säure einen viel zu grossen Aufwand an Zeit und Arbeit erfordert hätte.

Die Kristalle wurden im Exsikkator getrocknet und zeigten den Schmelzpunkt 172°, wie ihn auch Fittig für die reine Säure feststellte.

Die Säure war, entgegen Angaben der Literatur, selbst in heissem Wasser ziemlich schwer löslich. Die wässerige Lösung der Säure zeigte die für ungesättigte Säuren sehr charakteristische Reaktion mit natriumkarbonathaltiger Permanganatlösung (Baeyer'sches Reagens).

Wegen des Umstandes, dass die Löslichkeitsverhältnisse meines Präparates nicht mit denen des von Fittig erhaltenen übereinstimmten, führte ich noch durch eine Reduktion der Säure mit Natriumamalgan einen definitiven Beweis für die Identität meiner Säure mit der Phenylitaconsäure. Zu diesem Zwecke wurden ein Gramm Säure in Natronlauge gelöst und die alkalische Reaktion durch verdünnte Schwefelsäure wieder aufgehoben, hierauf 7 gr 3%iges Natriumamalgam zugegeben und einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Erst nach dem nach vorhergehender Neutralisation mit verdünnter Schwefelsäure weitere 4 gr Amalgam zugefügt und das Ganze über Nacht stehen gelassen worden war, unterblieb in einer zuerst mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten und dann mit überschüssigem Natriumkarbonat versetzten Probe die Reaktion mit Baeyer'schem Reagens. Die gewünschte Reduktion war also eingetreten. Zur Isolierung des Reduktionsproduktes zersetzte ich die alkalisch reagierende Flüssigkeit, die vorher vom Quecksilber abfiltriert wurde, mit verdünnter Schwefelsäure bis zur Reaktion auf Tropäolinpapier. Es entstand eine weisse Trübung, welche sich durch Ausäthern der Flüssigkeit entziehen liess.

Nach dem Verdunsten des Aethers blieben dünne Kristallplättchen zurück, die auf dem Tonteller abgepresst und im Exsikkator einige Zeit über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet wurden. Ihr Schmelzpunkt war 164°; es lag also Benzylbernsteinsäure, das Reduktionsprodukt der Phenylitaconsäure vor.

Herstellung des Estersalzes I.

$$C_6H_5\text{-}CH = \begin{matrix} C\text{-}COOK \\ | \\ CH_2COOC_2H_5 \end{matrix}$$

Wie schon erwähnt, wird dieses Salz durch Neutralisation der Estersäure erhalten. Diese Estersäure wurde in Anlehnung an die Darstellungsmethode des Bernsteinsäurediesters nach Volhard hergestellt, nach welcher 10 Teile Säure, 15 Teile 95 %iger Alkohol und 0,5 Teile konz. Schwefelsäure 4½ Stunden am Rückflusskühler erhitzt werden.

Demzufolge wurden 28 gr Säure in 42 gr 95 %igem Alkohol gelöst und mit 2,1 gr konz. Schwefelsäure 4½ Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Nach dieser Zeit wurde der grösste Teil des Alkohols im Kohlensäurestrom abdestilliert und die zurückbleibende braune dickflüssige Masse in kaltes Wasser gegossen. Dadurch schied sich ein braunes Oel ab, wovon nach Zugabe von Kaliumkarbonat der grösste Teil in Lösung ging. Es war also hauptsächlich Estersäure gebildet worden.

Um den gebildeten Diester zu entfernen, schüttelte ich die Lösung mehrmals mit Aether aus, nach dessen Verdunsten 4 gr Diester zurückblieben.

Die ausgeätherte Flüssigkeit, welche das Estersalz neben dem Dikaliumsalz der Phenylitaconsäure enthält, wurde auf dem Wasserbade unter beständigem Umrühren eingedampft, wodurch eine Masse von honigartiger Konsistenz und Farbe entstand.

Zur Trennung des Estersalzes vom Dikaliumsalz wurde die Masse über Nacht mit Alkohol unter Luftabschluss stehen gelassen und am nächsten Tag noch schwach erwärmt, worauf die alkoholische Lösung des Estersalzes von dem ungelöst gebliebenen Dikaliumsalz abfiltriert wurde. Durch Eindampfen des Filtrats im Kohlensäurestrom erhielt ich so 18 gr Esterkaliumsalz als eine honigartige Masse.

Der Rückstand des alkoholischen Auszugs wurde in Wasser gelöst, mit Salzsäure bis zur Tropäolinreaktion versetzt und die Flüssigkeit dann mehrmals ausgeäthert. Nach

dem Verdunsten des Äthers blieben 4 gr unveresterte Phenylitaconsäure zurück.

Wie sich durch Zersetzen einer kleinen Menge Estersalzes mit Salzsäure feststellen liess, bildet die Estersäure ein hellgelbes Öl, das auch nach längerer Zeit nicht kristallisiert.

Herstellung des Estersalzes II.

$$C_6H_5\text{-}CH = \begin{matrix} C\text{-}COO\,C_2H_5 \\ | \\ CH_2\,COO\,K \end{matrix}$$

Für die Darstellung dieses Estersalzes war es, wie bereits erwähnt, nötig, vom Diester auszugehen.

Der Diester wurde nach derselben Methode, wie der Phenylparaconsäureester erhalten, nämlich durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure.

Es wurden 13 gr Phenylitaconsäure in einem Kolben mit 18 gr (vierfache Menge) absolutem Alkohol übergossen, wobei aber keine vollständige Lösung eintrat. Ohne Rücksicht darauf leitete ich in diese Flüssigkeit zuerst in der Kälte 3 Stunden, dann unter Erwärmen auf dem Wasserbade 2 Stunden und zum Schluss nochmals bis zur Sättigung in der Kälte trockenes Salzsäuregas ein. Im Verlauf des Prozesses ging dann auch der zuerst ungelöste Teil vollständig in Lösung. Durch Eingiessen der erhaltenen braunen Lösung in kaltes Wasser schied sich ein braunes Öl ab, das im Scheidetrichter getrennt wurde.

Dieses Öl enthält noch Estersäure neben unveränderter Phenylitaconsäure. Um diese daraus zu entfernen, schüttelte ich dasselbe nochmals mit Kaliumkarbonatlösung aus und trennte dann den Ester von der alkalischen Flüssigkeit durch Aufnahme in Äther. Der ätherische Auszug wurde mit Chlorcalcium getrocknet und nach dem Abdestillieren des Äthers blieben 10 gr roher braun gefärbter Ester zurück. Durch Eindampfen der wässerigen Lösung, Zersetzen des Rückstandes mit Salzsäure und Ausäthern konnten nach dem Verdunsten des Äthers 3 gr Phenylitaconsäure zurückgewonnen werden.

Zur Reinigung des Diesters wurden die erhaltenen 10 gr roher Ester im Vacuum bei 10 mm Druck destilliert. Bis 120° ging eine geringe Menge dünnflüssigen Öls über, das wie die spätere Untersuchung zeigte, ein Aditionsprodukt mit Salzsäure war. Die Temperatur stieg dann rasch auf 185°, wo zwischen 185° und 187° die Hauptmenge überging. Als die Temperatur noch etwas höher stieg, trat Zersetzung ein. Die Ausbeute an reinem Ester betrug 6 gr, der ein dickes schwachgelbliches Öl darstellt.

Aus diesem Diester stellte ich das Esterkaliumsalz durch Halbverseifen her.

15,26 ccm alkoholische Kalilauge, die in einem ccm 0,07015 gr KOH enthielt, wurden tropfenweise unter beständigem Umschütteln zu einer alkoholischen Lösung von 5,0082 gr Ester zugegeben. Die Flüssigkeit erwärmte sich etwas und trübte sich. Am Schlusse der Zugabe war die Reaktion noch schwach alkalisch. Die Flüssigkeit wurde über Nacht unter einer Glasglocke luftdicht abgeschlossen stehen gelassen. Am andern Tag hatte sich eine geringe Menge eines gelblichen Niederschlags abgeschieden, der von dem durch vollständige Verseifung entstandenen Dikaliumsalz herrührte.

Die weitere Verarbeitung geschah in der Weise, dass der überschüssige Alkohol im Kohlensäurestrom abdestilliert und der dabei erhaltene honigartige Rückstand nach dem Lösen in wenig Wasser zur Entfernung des nicht verseiften Esters mit Äther ausgeschüttelt wurde. Durch Eindampfen der wässerigen Lösung unter beständigem Umrühren auf dem Wasserbad entstand ein Kristallbrei von honigartiger Konsistenz, der neben Estersalz auch das normale Dikaliumsalz enthält. Um beide zu trennen, liess ich das Gemisch mit absolutem Alkohol über Nacht im Exsikkator stehen. Andern Tags wurde die alkoholische Lösung nach kurzem Erwärmen abfiltriert und das Filtrat im Kohlensäurestrom eingedampft, wodurch 3,25 gr Estersalz als honigartige Masse erhalten wurden.

Das durch Trocknen des Rückstandes zurückbleibende Dikaliumsalz wog 0,7 gr, während der nach dem Verdunsten

des Äthers aus dem oben erhaltenen Auszug wieder gewonnene Diester 1,3 gr betrug.

Elektrolyse des Esterkaliumsalzes I mit Kaliumacetat.

Die Elektrolysen wurden im Hofer'schen Apparat ausgeführt.

Um die infolge der starken Ströme auftretende Erwärmung zu beseitigen, wurde der Apparat in ein Gefäss mit fliessendem Wasser eingehängt.

Die positive Elektrode war ein ca. 1 mm starker Platindraht, der am Ende zu einer kleinen Spirale aufgerollt war; die negative Elektrode bestand aus einem durchlochten Nickelblech.

Durch die Kathodenflüssigkeit, eine gesättigte (40%) wässerige Kaliumkarbonatlösung, wurde während der Elektrolyse Kohlensäure, die mittels eines Thiele'schen Apparates hergestellt wurde, hindurchgeleitet, um das entstehende Ätzkali sofort wieder in Karbonat zu verwandeln.

Die Anodenflüssigkeit war im Verhältnis von ein Molekül Esterkalisalz und 3 Molekülen Kaliumacetat, die beide in Form von Lösungen 1,5 zu 1 vorlagen, zusammengemischt. Dementsprechend wurde zur Elektrolyse verwandt:

15 gr Esterkaliumsalz gelöst in 10 Teilen Wasser und 16,2 gr Kaliumacetat gelöst in 10,8 gr Wasser.

Die Stromstärke betrug 1,5 Ampère.

Beim Mischen der beiden Salzlösungen trat eine starke Trübung und Entmischung ein, die durch Zusatz von Kaliumkarbonat und Kaliumhydroxyd nicht beseitigt werden konnte. Erst auf vorsichtigen Zusatz von 10 ccm Wasser entstand eine leicht opalisierende Lösung von schwach alkalischer Reaktion, die dann der Elektrolyse unterworfen wurde. Dadurch ist die Lösung stärker verdünnt, als oben angegeben; die Konzentration beträgt nunmehr nur 1 : 1.

Bald nach dem Einschalten färbte sich der Elektrolyt dunkelbraun, nach längerer Zeit bildeten sich braune Schlieren. Nach ½ stündigem Stromdurchgang wurde ausgeschaltet und die Reaktion des Elektrolyten geprüft: sie war stark sauer.

Der Elektrolyt wurde deshalb herausgenommen, mit festem Kaliumkarbonat neutralisiert und dann wieder in den Apparat gegeben.

Nach nochmaligem ½ stündigen Stromdurchgang, wobei scheinbar Entmischung eintrat, sich aber keine Esterschicht bildete, liess sich abermals stark saure Reaktion feststellen. In gleicher Weise verhielt sich der Elektrolyt auch bei nochmaliger Neutralisation und Elektrolyse.

Diese Erscheinung wies darauf hin, dass die gewünschte Synthese nicht eintrat, dass vielmehr Säureregeneration stattfand, wodurch infolge des gleichzeitig entstandenen Sauerstoffs sofort eine tief greifende Oxydation und Zersetzung der Säure vor sich ging. Das zeigte die starke Braunfärbung des Elektrolyten an. Den gleichen Schluss liess auch die Untersuchung des bei der Elektrolyse entstandenen Gases zu. Die Analyse, welche mit den Hempel'schen Gasanalysenapparaten durchgeführt wurde, ergab nämlich die folgenden Werte:

100 ccm Gas enthielten:

CO_2	75,8%	76,2%	77,2%
O_2	7,2%	5,8%	5,2%
CO	3,6%	2,4%	2,3%
Gasrest	13,4%	15,6%	15,5%

Der Gasrest war Äthan von der Elektrolyse des Kaliumacetats herrührend.

Die Gase enthielten also eine verhältnismässig grosse Menge von Sauerstoff, der durch Zurückbildung der Säure entstand und ausserdem Kohlenoxyd, als Zersetzungsprodukt, infolge der oxydierenden Einwirkung an der Anode.

Untersuchung des Elektrolyten.

Nach der Neutralisation mit Kaliumkarbonat wurde mit Äther ausgeschüttelt, um eventl. gebildeten Ester zu gewinnen. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb aber keinerlei Öl

oder sonstiger Rückstand, sodass damit bewiesen ist, dass keine synthetische Esterbildung eingetreten war. Auch die Untersuchung des wässerigen Teils ergab keine weiteren definierbaren Elektrolysenprodukte.

Zur Verseifung der anscheinend regenerierten Estersäure erhitzte ich die wässerige Lösung mit überschüssigem Natriumhydroxyd 3 Stunden am Rückflusskühler. Durch Versetzen der so erhaltenen alkalischen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure bis zur Reaktion auf Tropäolinpapier fiel ein brauner Niederschlag aus, der abfiltriert wurde. Der durch Ausziehen des Filtrats gewonnene Auszug hinterliess nach dem Verdunsten des Äthers dieselbe braune Masse, wie sie auf dem Filter zurückgeblieben war. Durch Kochen mit Wasser ging ein Teil in Lösung, während sich der Rest zu einem zähen, braunen Harz zusammenballte, das abfiltriert wurde. Nach dem Eindampfen des Filtrats blieb ein schwach gelblicher, krümlicher Niederschlag zurück, der in Äther ziemlich leicht löslich war. Aus der ätherischen Lösung schieden sich beim Verdunsten blumenkohlartige Kristalldrusen ab. Der Schmelzpunkt der im Exsikkator getrockneten Kristalle war 172°. Es liegt also die angewandte Phenylitaconsäure vor.

Elektrolyse des Esterkaliumsalzes II mit Kaliumacetat.

Da von diesem Estersalz nur eine sehr kleine Menge zur Verfügung stand, wurde um dasselbe besser vor Oxydation zu schützen, bei dieser Elektrolyse die Zusammensetzung so gewählt, dass auf ein Molekül Esterkaliumsalz vier Moleküle Kaliumacetat trafen. Die Konzentration der Salzlösung war 1,5 : 1; dementsprechend wurden also zur Elektrolyse verwandt:

3,25 gr Esterkaliumsalz gelöst in 2,16 gr Wasser, und 3,72 gr Kaliumacetat gelöst in 2,5 gr Wasser.

Auch hier trat beim Mischen eine Trübung ein, die aber auf tropfenweisen Zusatz von 5,5 ccm Wasser verschwand; dadurch beträgt die Konzentration nunmehr nur 1 : 1,4.

Die Reaktion des Elektrolyten war schwach alkalisch.

Als Kathodenflüssigkeit diente wieder eine 40%ige Kaliumkarbonatlösung.

Die Stromstärke betrug 1,5 Ampère.

Kurze Zeit nach dem Einschalten färbte sich der Elektrolyt braun und es bildeten sich trübe Schlieren. Die Trübung nahm immer mehr zu und verdichtete sich zu einem braunen, öligen Produkt, das sich zu Boden setzte. Nach ½ stündigem Stromdurchgang unterbrach ich die Elektrolyse, um nach Durchblasen von Luft die Reaktion des Elektrolyten zu prüfen. Sie war schwach alkalisch.

Beim Fortgang der Elektrolyse nahm die Ölbildung am Boden noch zu und nach ½ stündiger Dauer zeigte sich immer noch schwach alkalische Reaktion.

Beim dritten Einschalten trat anscheinend lebhaftere Gasentwicklung ein. Nach nochmals ½ stündigem Stromdurchgang ergab die Prüfung saure Reaktion, weshalb der Versuch beendigt wurde.

Die Gasanalysen lieferten folgende Resultate:

100 ccm Gas enthielten:

CO_2	72,4%	72,4%	65,6%
O_2	2,8%	2,2%	4,6%
CO	0,2%	0,2%	1,0%
Gasrest	24,6%	25,2%	29,8%

Der Gasrest bestand aus Äthan.

Im Vergleich zur vorigen Elektrolyse beweisen hier der Gehalt an Sauerstoff und Kohlenoxyd der beiden ersten Analysen, dass die Regeneration der Säure nicht, oder nur in sehr geringem Masse eintrat; also ein elektrosynthetisches Produkt zu erwarten ist.

Untersuchung des Elektrolysenprodukts.

Der Elektrolyt wurde mit festem Kaliumkarbonat neutralisiert, hierauf mit wenig Wasser verdünnt, mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung im Scheidetrichter getrennt. Nach dem Verdunsten des Äthers blieben ca. 1,5 gr eines braunen, kamillenartig riechenden Öls zurück. Aus dem durch Eindampfen der wässerigen Lösung gebliebenen Rückstand konnte auf dieselbe Weise wie bei der vorigen Elektrolyse eine geringe Menge Phenylitaconsäure zurückgewonnen werden.

Zur weiteren Untersuchung verseifte ich das erhaltene Öl mit einem Überschuss von 10%igem alkoholischem Kaliumhydroxyd. Nach dreistündigem Erhitzen ergab eine herausgenommene Probe beim Verdünnen mit Wasser keine Trübung, die von noch unverseiftem Ester herrühren würde; die Verseifung war also vollständig. Die abgekühlte braune Lösung wurde dann bis zur Reaktion auf Tropäolinpapier mit Salzsäure versetzt. Dadurch schied sich ein braunes Harz aus, welches abfiltriert wurde. Das Filtrat ätherte ich mehrmals aus und löste das Harz in den vereinigten ätherischen Auszügen. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb eine syrupartige, eigentümlich riechende Masse zurück.

Da beim Eintreten der synthetischen Reaktion eine mit Wasserdämpfen flüchtige Säure zu erwarten war,

unterwarf ich die erhaltene Masse zur weiteren Untersuchung der Wasserdampfdestillation.

In der Tat liess sich dadurch ein saurer Körper übertreiben, denn das Destillat reagierte stark sauer. Zur Gewinnung der im Destillat enthaltenen Säure wurde mit Natriumkarbonat neutralisiert und zur Trockne eingedampft. Aus dem mit wenig Wasser aufgenommenen Rückstand fiel beim Versetzen mit Salzsäure bis zur Tropäolinreaktion die Säure als weisser Niederschlag aus. Die Säure wurde mit Äther ausgezogen und nach dem Verdunsten desselben blieben kleine dünne weisse Nädelchen zurück. Die so erhaltene Säure ist eine ungesättigte, denn Baeyer'sches Reagens wurde von ihren Lösungen in Natriumkarbonat sofort entfernt. Der Schmelzpunkt der Nädelchen war 104°. Dieser Schmelzpunkt kommt der erwarteten Phenylangelikasäure zu. Es kann also, trotzdem infolge der geringen Menge eine weitere Untersuchung nicht durchgeführt werden konnte, mit Sicherheit die Entstehung dieses Körpers geschlossen werden.

Es ist also die synthetische Reaktion eingetreten, die beim Estersalz I nicht stattgefunden hat. Daraus folgt natürlich auch, dass das bei der Halbverseifung des Diesters erhaltene Estersalz die Konstitutionsformel

$$C_6H_5\text{-}CH = C\text{-}COOC_2H_5$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad CH_2COOK$$

besitzt, wie dies übrigens nach der Theorie von Wegscheider zu erwarten ist.

Der Rückstand bei der Wasserdampfdestillation, der noch stark sauer reagierte, wurde mehrmals mit Äther ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Äthers blieben mit Harzteilchen gemischte, dünne Kristallblättchen zurück. Um diese Harzteilchen zu entfernen, wurde mit Bariumkarbonat gekocht und heiss filtriert. Dadurch blieb das Harz ungelöst zurück, während beim Eindampfen des Filtrats ein kristallinisches Salz erhalten wurde. Dieses Salz war in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich; beim Erkalten fiel es in kleinen Kristallen aus. Durch Salzsäure wurde aus diesem

Bariumsalz die Säure frei gemacht und mit Äther ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb die Säure in dünnen Kristallblättchen zurück, deren Schmelzpunkt nach längerem Trocknen im Exsikkator 163° war.

Es lag nahe anzunehmen, dass in dem vorliegenden Körper das zweite synthetische Produkt, das nach der Brown-Walker'schen Reaktion sich bilden kann, vorliegt; dass es also eine Dibenzaladipinsäure vorstellt.

Dass es eine ungesättigte Säure war, ergab die Prüfung mit Baeyer'schem Reagens. Da die Dibenzaladipinsäure noch nicht dargestellt wurde, während die entsprechenden Dibenzyladipinsäuren von Lean[1]) beschrieben sind, versuchte ich eventl. durch Reduktion meiner Säure zu einer Dibenzyladipinsäure zu gelangen und so die Identifizierung zu ermöglichen. Zu diesem Zwecke wurde die Säure mit Natriumhydroxyd gelöst, das überschüssige Alkali mit verdünnter Schwefelsäure abgestumpft und in der Wärme mit Natriumamalgam versetzt; nach eintägiger Einwirkung war die Reaktion beendet, wie die Prüfung mit Baeyer'schen Reagens erkennen liess. Die Säure wurde mit verdünnter Schwefelsäure freigemacht und mit Äther ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Äthers blieben kleine, schmale Kristallblättchen zurück, die nach dem Trocknen im Exsikkator den Schmelzpunkt 151° zeigten.

Die von Lean dargestellte β Dibenzyladipinsäure hat den Schmelzpunkt 152°.

Wie nun aus der Literatur ersichtlich ist, ist die Bezeichnung α und β in diesem Falle eine willkürliche; die Säure mit dem höheren Schmelzpunkt wurde mit α, diejenige mit dem niederen Schmelzpunkt mit β bezeichnet.

Im vorliegenden Falle handelt es sich aber nach der Synthese um ein α α substituiertes Produkt, was auch aus der leichten Reduzierbarkeit zu ersehen ist.

Es dürfte daher eine Umbenennung richtig sein.

Dem Schmelzpunkt zufolge darf man wohl annehmen, dass die vorliegende Säure in der Tat eine Dibenzyl-

[1]) Soc. 65, 1021.

adipinsäure, das direkte Elektrolysenprodukt also Dibenzaladipinsäure ist.

Genauere Untersuchungen über die Eigenschaften der Säure konnten wegen der geringen Menge nicht ausgeführt werden.

Da, wie bereits erwähnt, die Herstellung des Elektrolysenmaterials eine sehr langwierige ist, andererseits aber doch die Verhältnisse bei der Elektrolyse sich genau feststellen liessen und vor allem gezeigt werden konnte, dass im einen Fall Säureregeneration, im andern syntetische Reaktionen eintreten, so wurde von weiteren Elektrolysen mit grösseren Mengen Abstand genommen.

B. Versuche mit Estersalzen der Akonitsäure.

Wie schon erwähnt, liegt über diese Estersäuren schon eine von Frl. Tillmann im hiesigen Laboratorium ausgeführte Arbeit vor. Durch diese Untersuchungen wurde festgestellt, dass von den drei möglichen Estersäuren die als Estersäure I bezeichnete, der die Konstitutionsformel

$$\begin{array}{l} CH_2\text{-}COO\text{-}C_2H_5 \\ | \\ C\text{---}COO\text{-}C_2H_5 \\ \| \\ CH\text{---}COO\text{-}H \end{array}$$

zukommt, und die durch teilweise Esterifizierung entsteht, sowohl bei ihrer Herstellung, als auch ihrer Elektrolyse die günstigsten Resultate lieferte.

Ich führte daher nur die Elektrolyse dieser Estersäure I durch.

Bei der Herstellung des Elektrolysenmaterials waren die Ergebnisse der Tillmann'schen Arbeit massgebend. Nach diesen Angaben wird die Veresterung der Akonitsäure nach der abgeänderten Volhard'schen Methode ausgeführt und zwar werden 95 gr Akonitsäure mit 5 gr konzentrierter Schwefelsäure und 150 gr 95%igem Alkokol $4^1/_2$ Stunden am Rückflusskühler erhitzt.

Ich führte die Esterifizierung in zwei Portionen zu je 190 gr reiner Akonitsäure durch. Die Akonitsäure löste sich erst mit dem Fortschreiten der Esterifizierung allmählig auf und war nach dreistündigem Erhitzen vollständig verschwunden.

Der Inhalt der beiden Kolben, der zu Anfang des Prozesses von hellgelber Farbe war, bräunte sich immer mehr

und war nach 4½ stündigem Erhitzen dunkelbraun gefärbt und ziemlich dickflüssig. Das abgekühlte Reaktionsprodukt wurde hierauf in einem mit etwa der dreifachen Menge Wasser gefüllten Glasstutzen gegossen, wodurch sich ein dickes braunes Öl am Boden abschied,

In diesem Öl ist der gesamte Triester enthalten, ausserdem auch der grösste Teil der Diestersäure und dazu noch ein geringer Anteil der bei der Esterifikation ebenfalls entstandenen Monoestersäure. Der Hauptteil der Monoestersäure ist dagegen, infolge seiner grossen Löslichkeit in Wasser, in der überstehenden wässerigen Flüssigkeit neben der nicht veresterten Akonitsäure enthalten.

Zur Trennung des Triesters von den Estersäuren wurde das braune Öl samt der überstehenden Flüssigkeit mit Natriumkarbonat neutralisiert. Dabei ging der grösste Teil des Öls in Lösung, was bewies, dass es hauptsächlich aus Estersäuren bestand.

Das zurückgebliebene Öl trennte ich im Scheidetrichter und schüttelte die Flüssigkeit mehrmals mit Äther aus, um die in der alkoholischen Lösung vorhandenen Anteile des Triesters zu extrahieren.

Die Ausbeute an rohem Triester betrug 112 gr.

Zu seiner Reindarstellung wurde er der fraktionierten Destillation im Vakuum bei 12 mm Druck unterworfen. Bei 159° bis 161° ging der Hauptteil des Esters unter Hinterlassung einer geringen Menge braunen Harzes als ein schwach gelbliches, dickes Öl von unangenehmem Geruch über.

Zur Vertreibung des Äthers und Alkohols aus der ausgeätherten wässerigen Lösung wurde sie unter beständigem Umrühren auf die Hälfte des Volumens eingedampft. Die eingeengte Lösung versetzte ich dann bis zur Reaktion auf Tropäolinpapier mit Salzsäure, wodurch sich ein braunes Öl abschied, welches der Hauptsache nach die Diestersäure enthält; denn der grösste Teil der Monoestersäure ging wieder in die überstehende Flüssigkeit über.

Nach dem Trennen der beiden Teile im Scheidetrichter wurde die wässerige Lösung ausgeäthert, um auch die Monoestersäure zu gewinnen. Wegen der grossen Löslichkeit der

Monoestersäure in Wasser war es nötig, das Ausäthern sehr oft zu wiederholen. Doch lassen sich die letzten Reste der Säure dadurch nicht ausziehen. Um aber die noch vorhandene Monoestersäure wenigstens in der Form der Akonitsäure zurückzugewinnen, verdampfte ich die ausgeätherte Lösung zur Trockenen. Der trockene Rückstand, welcher infolge der verseifenden Einwirkung der überschüssigen Salzsäure nur mehr Akonitsäure neben Natriumchlorid enthielt, wurde mehrmals mit Äther ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb eine kleine Menge reine Akonitsäure zurück.

Die Menge der durch Ausätherung der obigen wässerigen Lösung erhaltenen Monoestersäure betrug 62 gr. Sie war gelb gefärbt und enthielt, wie ein Versuch, aus diesem Öl die darin enthaltene Diestersäure durch Behandlung mit Wasser zu erhalten, lehrte, nur geringe Mengen von Diestersäure, deren Gewinnung sich aber nicht lohnte.

Aus dem öligen Estersäuregemisch schied sich nach längerem Stehen ein Teil der Monoestersäure in Form von dünnen, weichen Blättchen ab, von denen das Öl abgesaugt wurde.

Die Analyse der Monoestersäure war schon von Tillmann ausgeführt worden und lieferte auf die Formel $C_3 H_3 (COOH)_2 COOC_2 H_5$ stimmende Werte. Der Schmelzpunkt ist 130°.

Das durch Versetzen mit Salzsäure aus der neutralisierten und etwas eingeengten Lösung erhaltene sehr braune Öl, welches ein Gemenge von Diestersäure mit etwas Monoestersäure vorstellt, musste vor seiner weiteren Umwandlung in das zur Elektrolyse dienende Esterkaliumsalz noch gereinigt werden. Dazu erwies sich die bereits von Tillmann angewandte Methode am geeignetsten.

Nach diesem Verfahren wird das Öl mit dem dreifachen Volumen Wasser versetzt und unter kräftigem Rühren in kleinen Portionen die für die Neutralisation der Estersäure erforderliche Menge Bariumkarbonat eingetragen. Dadurch geht alles in Lösung mit Ausnahme eines zähen graubraunen Schlammes, der die Hauptmasse der färbenden Bestandteile enthält. Die nach der Durchführung dieser

Operation von dem genannten Schlamme abgegossene, klare Esterbariumsalzlösung war noch etwas gelb gefärbt.

Nach dieser Methode reinigte ich die durch Esterifikation erhaltenen 480 gr Öl, sowie eine mir von Prof. Hofer übergebene Menge Estersäure.

Aus der klaren Estersalzlösung schied sich beim Stehen über Nacht ein gallertiger Niederschlag, das Tribariumsalz der Akonitsäure aus, welches sich durch Absaugen vom Esterbariumsalz trennen liess. Aus dem Filtrat wurden die Estersäuren durch Versetzen mit Salzsäure bis zur Tropäolinreaktion als hellgelbes Öl abgeschieden. Dieses Öl trennte ich im Scheidetrichter von der überstehenden Flüssigkeit.

Es enthält die Hauptmenge der Diestersäure mit etwas Monoestersäure.

Die überstehende Flüssigkeit wurde wiederholt ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb eine weitere Menge hellgelben Öls zurück, das mit dem oben erhaltenen vereinigt wurde. Durch Eindampfen der ausgeätherten Flüssigkeit und Ausziehen des festen Rückstandes mit Äther liess sich noch eine kleine Menge (12 gr) Akonitsäure gewinnen, die zu der früher erhaltenen und der aus dem Tribariumsalz gewonnenen Säure hinzugegeben wurde.

In dem hellgelben Öl liegt, wie schon erwähnt, nicht schon reine Diestersäure, sondern ein Gemisch mit Monoestersäure vor.

Zur Trennung der beiden kann der Umstand dienen, dass die Monoestersäure in Wasser sehr leicht löslich ist, während die Diestersäure sich nur schwer löst. Ferner wurde die Beobachtung gemacht, dass die beim Überschichten des gelben Öls mit wenig Wasser anfänglich entstehende Trübung bei weiterer Zugabe von Wasser verschwindet, sobald die ganze Menge Monoestersäure in Lösung gegangen ist.

Nach diesen Gesichtspunkten führte ich die Trennung wie folgt aus:

Das erhaltene gelbe Öl wurde in vier Portionen im Scheidetrichter vorsichtig mit möglichst wenig Wasser überschichtet und leicht bewegt, wodurch eine Trübung entstand.

Bei langsamer Zugabe von mehr Wasser ebenfalls unter leichtem Bewegen verschwand nach einiger Zeit die Trübung. Die zurückgebliebenen goldgelben Öle wurden vereinigt und so 130 gr reine Diestersäure erhalten.

Aus den wässerigen Lösungen bekam ich die Monoestersäure durch Eindampfen auf ein Drittel des Volumens und wiederholtes Ausäthern. Ich gewann so noch 240 gr Monoestersäure, die ich mit der früher erhaltenen vereinigte. Durch Titration wurde festgestellt, dass diese Monoestersäure noch geringe Mengen Diestersäure enthielt, welche sich aber durch Behandeln mit Wasser nicht gewinnen liessen, da sie sich in der in Lösung befindlichen Monoestersäure immer wieder auflösten.

Durch Zersetzen des bei der Reinigung der Estersäuren erhaltenen braunen, zähen Schlammes mit Salzsäure und Ausäthern gewann ich 105 gr braunes Öl zurück, das abermals dem Reinigungsprozess unterworfen wurde.

Es resultierte daraus 25 gr Diestersäure, 58 gr Monoestersäure, 2 gr Akonitsäure und 15 gr brauner Rückstand.

Die Verarbeitung von 480 gr reiner Akonitsäure ergab also:

rohen Triester	112 gr	entspr.	15,7%	bezogen auf die darin enthaltene Akonitsäure.
reine Diestersäure	155 „	„	24,3%	
Monoestersäure	298 „	„	53,5%	
zurückgewonnene Akonitsäure	14 „	„	2,9%	
brauner Rückstand	15 „	„	3,1%	

Beim Vergleich dieser Prozentzahlen mit den von Tillmann erhaltenen, nämlich:

Triester	17,5%
Diestersäure	72,0%
Monoestersäure	6,7%
Akonitsäure	3,5%

ist das umgekehrte Verhältnis zwischen den Mengen an Mono- und Diestersäure auffällig.

Dies liegt hauptsächlich daran, dass ich zur Herstellung der Estersäuren chemisch reine Akonitsäure verwendete, während die von Tillmann benützte Säure von

ihrer Darstellung im Laboratorium her etwas Salzsäure enthält, die die Esterifizierung ausserordentlich begünstigt.

Bevor ich die Diestersäure in ihr Kaliumsalz überführte, nahm ich noch die Prüfung auf ihre Reinheit vor, welche in der Weise ausgeführt wurde, dass ich zuerst durch Titration einer bestimmten Menge Estersäure mit Normalkalilauge die freie Säure feststellte und durch darauffolgende vollständige Verseifung und Zurücktitrieren die Zahl der Estergruppen ermittelte.

Zu dieser Bestimmung wurden 2,214 Gramm Säure nach dem Lösen in Alkohol mit Normalkalilauge titriert und dabei 8,3 ccm verbraucht. Mit dieser neutralisierten Lösung führe ich dann nach Zugabe von 20,2 ccm Normallauge die Verseifung durch dreistündiges Kochen am Rückschlusskühler aus. Nach dem Abkühlen wurde zurücktitriert und gefunden, dass 16,6 ccm Normallauge zur Verseifung nötig waren. Da dies genau der doppelten Menge der zur Neutralisation erforderlichen Lauge entspricht, war die Säure reine Diestersäure.

Zur Darstellung des Esterkaliumsalzes liess ich zu 180 gr Diestersäure die zu ihrer Neutralitation nötige Menge Kaliumkarbonat in wässeriger Lösung, nämlich 55 gr K_2CO_3, langsam zufliessen. Nach völliger Zugabe war die Reaktion schwach alkalisch. Die erhaltene Lösung war etwas braun gefärbt. Sie wurde unter beständigem Umrühren bis zur syrupartigen Konsistenz eingedampft. Um etwa dabei gebildetes Monoestersalz zu trennen, behandelte ich den Rückstand mit absolutem Alkohol. Dabei ging aber alles glatt in Lösung, sodass also kein Monoestersalz vorhanden sein kann. Die alkoholische Lösung wurde im Kohlensäurestrom wieder bis zur syrupartigen Konsistenz eingedampft und so 240 gr Estersalz erhalten.

Dieses Estersalz nahm ich in möglichst wenig Wasser auf, worin es wie die meisten Estersalze sehr leicht löslich war, und bestimmte in dieser Lösung nun zuerst den wirklichen Gehalt an Esterkaliumsalz.

Die Bestimmung wurde so ausgeführt, dass ich 1,974 gr der Lösung mit 20,0 ccm Kalilauge (Gehalt 0,0566 gr KOH

pro 1 ccm) zuerst zur Verseifung am Rückflusskühler erhitzte und hierauf nach dem Abkühlen unter Zusatz eines Tropfens Phenolphtalëin mit Normalsalzsäure titrierte.

Die Titration ergab, dass zur Verseifung 9,5 ccm Kalilauge entsprechend 0,538 gr KOH nötig waren. Daraus berechnet sich ein Gehalt von 213 gr Esterkaliumsalz in der Lösung. Aus meiner Lösung stellte ich dann die für die Elektrolyse erforderliche Lösung mit einer Konzentration von 1,5 : 1 durch Zugabe von 42 gr Wasser her.

Darstellung des Kaliumäthylmalonats.

Nach der in B. 17,780 angegebenen Vorschrift wurden je 50 gr Malonsäurediäthylester in 200 ccm absolutem Alkohol gelöst und hierauf tropfenweise unter beständigem Umschütteln eine Lösung von 17,4 gr Kaliumhydroxyd in 200 ccm absolutem Alkohol zugegeben. Den jeweils entstandenen kristallinischen Niederschlag brachte ich immer vor weiterer Zugabe durch Schütteln wieder in Lösung. Zuletzt entstand eine klare Lösung von alkalischer Reaktion, aus der sich beim Stehen ein Kristallbrei abschied. Dieser Kristallbrei wurde dann bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion stehen gelassen, was nach ungefähr 18 Stunden erfolgt war. Hierauf erhitzte ich das Verseifungsprodukt auf dem Wasserbad zum Sieden, wobei fast der ganze Niederschlag in Lösung ging. Von dem Niederschlag, der aus Dikalimmalonat bestand, wurde heiss abfiltriert. Aus dem Filtrat fiel beim Erkalten das Esterkaliumsalz in seidenglänzenden Blättchen aus. Nach dem Absaugen des Alkohols und Verdampfen im Kohlensäurestrom gewann ich abermals eine Menge Esterkaliumsalz.

Zur Entfernung des unverseiften Diesters wurde das Esterkaliumsalz mehrmals auf der Nutsche mit wasserfreiem Äther gedeckt und hierauf zum Trocknen auf Tonteller abgepresst und im Vakuum einen Tag über konzentrierter Schwefelsäure stehen gelassen.

Die Ausbeute betrug ca. 75%; die Menge des durch Verdunsten des Äthers zurückgewonnenen Diesters war sehr gering.

Bei der Prüfung des Kaliumäthylmalonates auf Reinheit wurden aus 0,5258 gr Estersalz beim Glühen im Porzellantiegel 0,2135 gr Kaliumkarbonat erhalten, entsprechend einem Gehalt an Kalium von 23,01 %, welcher Prozentgehalt mit dem tatsächlichen übereinstimmt.

Elektrolyse des Esterkaliumsalzes mit Kaliumäthylmalonat.

Die Elektrolyse wurde diesmal in einem grösseren Apparat vorgenommen, welcher als Anode einen ca. 1,3 mm starken Platindraht enthielt, der am Ende zu einer kleinen Spirale aufgerollt war. Die Oberfläche betrug ungefähr 1 qcm.

Als Kathode diente ein durchlochtes Nickelblech.

Die Zusammensetzung der Anodenflüssigkeit musste bei diesem Versuche etwas geändert werden, um bei der Elektrolyse nicht zu viel Bernsteinsäureester zu erhalten.

Es wurde das Verhältnis von Akonitsäureesterkaliumsalz zu Kaliumäthylmalonat wie 1 : 2 gewählt, sodass 45 gr der Lösung des Esterkaliumsalzes der Akonitsäure mit einem Gehalt von 27 gr Estersalz und 34 gr Kaliumäthylmalonat, gelöst in 22,6 gr Wasser, gemischt wurden.

Der so erhaltene Elektrolyt war schwach bräunlich gefärbt und zeigte schwach alkalische Reaktion.

Als Kathodenflüssigkeit benützte ich, wie immer, eine 40 %ige Kaliumkarbonatlösung, durch welche während des Stromdurchganges Kohlendioxyd geleitet wurde, um das sich bildende Ätzkali wieder in Karbonat überzuführen.

Die Elektrolyse wurde mit einer Stromstärke mit 1,5 Ampère durchgeführt.

Nach kurzer Zeit färbte sich der Elektrolyt dunkler und an der Oberfläche schied sich eine Ölschicht ab. Die Reaktion war währenddem sauer geworden, weshalb der Elektrolyt herausgenommen und mit festem Kaliumkarbonat neutralisiert wurde. Nach dem Wiedereinschalten trat lebhaftere Gas-

entwicklung ein, auch schien die Esterbildung besser vor sich zu gehen, obwohl die Stromstärke auf 1,3 Amp. vermindert wurde.

Das entwickelte Gas fing ich in einer Flasche auf, um es in den Hempel'schen Apparaten zu untersuchen. Die verschiedenen Gasanalysen gaben fast genau die gleichen Resultate, nämlich 98,8 bis 99,0% CO_2.

Die Gasreste der einzelnen Analysen wurden vereinigt. Bei ihrer Analyse zeigte sich, dass sie grösstenteils aus Sauerstoff bestanden; Kohlenmonoxyd konnte darin nicht nachgewiesen werden.

Als nach $2^1/_2$ stündiger Elektrolyse wieder saure Reaktion eintrat, unterbrach ich den Versuch. Der gebildete Ester wurde im Scheidetrichter vom Elektrolyten getrennt; seine Reaktion war neutral. Nach der Neutralisation des wässerigen Teils des Elektrolyten schüttelte ich denselben mehrmals mit Äther aus. Durch Verdunsten des Äthers konnte noch eine kleine Menge Ester erhalten werden, die mit der Hauptmenge vereinigt wurde.

Unter denselben Bedingungen führte ich noch mit drei weiteren Portionen von gleicher Zusammensetzung wie im ersten Fall die Elektrolyse durch.

Der Prozess verlief in allen Fällen wie bei der ersten Elektrolyse.

Um die Reste der verschiedenen Elektrolysen noch besser auszunützen, vereinigte ich diese, saugte zur Entfernung des Äthers einige Zeit Luft hindurch und elektrolysierte sie nochmals unter den alten Bedingungen.

Die Gasanalysen ergaben wieder 98,5 bis 99,2% CO_2.

Da sich nach einiger Zeit der gebildete Ester zu Boden setzte, weil die Konzentration der Lösung zu gering wurde, beendete ich den Versuch.

Die Gesamtmenge des erhaltenen Esters, der stark dunkelbraun gefärbt war, betrug 70 gr.

Untersuchung des Rückstands des Elektrolyten.

Der Rückstand des Elektrolyten wurde bis zur Reaktion auf Tropäolinpapier mit Salzsäure versetzt, wodurch sich ein

braunes Öl abschied. Dieses Öl trennte ich im Scheidetrichter von der überstehenden Flüssigkeit, die ich dann auf dem Wasserbade zur Trockne verdampfte. Der Rückstand wurde mehrmals mit Äther ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb eine geringe Menge brauner, schmieriger Substanz zurück, die ich mit dem Öl vereinigte. Es ergaben sich so 75 gr.

Dieses Öl wurde zur Verseifung mit 160 gr Kalilauge 1 : 3 drei Stunden am Rückflusskühler erhitzt, bis eine Probe mit Salzsäure versetzt keine ölige Ausscheidung mehr gab.

Zur Vertreibung der Hauptmenge des Alkohols wurde im Kohlensäurestrom abdestilliert. Aus dem in wenig Wasser aufgenommenen Rückstand machte ich die Säure mit Salzsäure frei und entzog sie der Lösung durch mehrmaliges Ausäthern. Nach dem Abdampfen des Äthers blieb eine braune Kristallmasse zurück, die zur Entfärbung mit Tierkohle gekocht wurde. Die von der Tierkohle abfiltrierte Lösung war noch schwach gelb gefärbt. Beim Eindampfen schied sich eine weisse kristallinische Substanz aus, die aus Äther umkristallisiert wurde. Nach zweitägigem Trocknen im Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure zeigte die Substanz den Schmelzpunkt 191° der Akonitsäure.

Malonsäure konnte nicht nachgewiesen werden; das Kaliumäthylmalonat war also bei der Elektrolyse vollständig verbraucht worden.

Untersuchung des Esters.

Ein Versuch, das Estergemisch durch Wasserdampfdestillation zu trennen, zeigte, dass nur ganz geringe Mengen übergingen, die sich nur dadurch zu erkennen gaben, dass beim Versetzen des Destillats mit Bariumhydroxyd eine schwache Gelbfärbung auftrat.

Da also auf diese Weise eine Trennung nicht möglich war, unterwarf ich das Öl der fraktionierten Destillation im Vakuum bei einem Druck von 12 mm. Von 20 bis 80° ging ein hellgelbes mit Wassertröpfchen gemischtes Öl über, dessen Menge 1 gr betrug. Zwischen 80 und 91° wurden 4 gr eines hellgelben leicht beweglichen Öls erhalten. Bei

91 bis 94° gingen 13 gr eines goldgelben Öls von angenehmen Geruch über. Nun stieg die Temperatur rasch auf 100° und es destillierten bis 110° 2 gr eines rotbraunen scharf riechenden Öls über. Bei dieser Temperatur trat bereits Zersetzung ein, denn es entwickelten sich weisse Dämpfe und das Vakuum nahm bedeutend ab. Die Destillation musste deshalb unterbrochen werden und nach dem Abkühlen war ein zäh flüssiger dunkelbrauner Rückstand geblieben, dessen Menge 43 gr betrug.

In den beiden ersten Fraktionen kann nur der Ester der Bernsteinsäure vorliegen.

Zu ihrer weiteren Untersuchung wurden sie mit geglühtem Natriumsulfat vollständig entwässert und mit der bei 91 bis 94° übergegangenen Fraktion, dem Hauptteil des Bernsteinsäureesters, vereinigt, und dann bei gewöhnlichem Druck nochmals destilliert. Es ging bei 214° ein fast farbloses angenehm riechendes Öl über und zwar in einer Menge von 15 gr. Der Rückstand etwa 1 gr liess sich wegen eintretender Zersetzung nicht mehr übertreiben.

Die Identifizierung des bei 214° übergegangenen Esters geschah in der Weise, dass ich 2 gr davon mit alkoholischem Kaliumhydroxyd im Überschuss versetzte und drei Stunden am Rückflusskühler erhitzte. Als nach dieser Zeit eine herausgenommene Probe auf Zugabe von Wasser keine ölige Ausscheidung mehr gab, destillierte ich den grössten Teil des Alkohols im Kohlensäurestrom ab und setzte die Säure mit Salzsäure in Freiheit. Sie wurde durch wiederholtes Ausäthern der Flüssigkeit entzogen. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb eine weisse Kristalldruse zurück, die ich zur weiteren Reinigung aus Äther, worin sie aber schwer löslich war, nochmals umkristallisierte. Ich erhielt so würflige Kristalle, die nach mehrtägigem Trocknen im Exsikkator den Schmelzpunkt 182° zeigten. Es liegt daher Bernsteinsäure vor, die aus dem Kaliumäthylmalonat entstanden ist.

Der geringe Rückstand von 1 gr Gewicht, welcher bei der Fraktionierung des Bernsteinsäuretähylesters im Kolben zurückblieb, wurde zur Verseifung drei Stunden am Rückflusskühler mit konzentrierter Salzsäure erhitzt, worauf alles

Öl verschwunden war. Nach dem Eindampfen der so erhaltenen schwach gelben aber volltständig klaren Flüssigkeit blieb eine gelbe Kristallmasse zurück, die sich in Äther sehr leicht löste. Durch Verdunsten des Äthers im Vakuum schieden sich kurze gelb gefärbte Nadeln aus, die durch Abpressen auf einem Tonteller weiss erhalten wurden. Durch abermaliges Umkristallisieren aus Äther erhielt ich kurze vierseitige Nadeln, die nach längerem Trocknen über konzentrierter Schwefelsäure den Schmelzpunkt 174° zeigten.

Eine geringe Menge in Wasser gelöst, mit überschüssigem Natriumkarbonat neutralisiert, gab mit Baeyerschem Reagens momentan Entfärbung; es liegt also eine ungesättigte Verbindung vor.

Da der Schmelzpunkt sowohl als auch die Kristallform für Akonitsäure nicht zutreffen, dürfte die erhaltene Säure ein synthesisches Produkt der Elektrolyse sein.

Untersuchung der Fraktion von 100 bis 110°.

Die bei 100 bis 110° übergehende Fraktion des Elektrolysenproduktes erhitzte ich mit überschüssigem alkoholischem Kaliumhydroxyd drei Stunden am Rückflusskühler. Eine nach dieser Zeit herausgenommene Probe gab mit Salzsäure keine ölige Ausscheidung mehr, demnach war die Verseifung beendet. Hierauf wurde der Alkohol im Kohlensäurestrom zum grössten Teil abdestilliert und die konzentrierte braune Flüssigkeit nach dem Verdünnen mit Wasser bis zur Reaktion auf Tropäolinpapier mil Salzsäure versetzt.

Zur Gewinnung der Säure wurde mehrmals mit Äther ausgeschüttelt, die wässerige Lösung zur Trockne verdampft, der Rückstand nochmals ausgeäthert und die vereinigten ätherischen Auszüge verdunsten lassen.

Es blieb ein gelbbrauner Syrup zurück, aus dem sich nach dreimonatlichem Stehen nadelförmige Kristalle ausschieden. Durch vorsichtiges Behandeln mit Äther gingen die braunen Schmieren, in Lösung während die Kristalle zurückblieben. Diese wurden auf dem Tonteller abgepresst und aus Äther umkristallisiert.

So erhielt ich dieselben Kristalle wie aus dem Rückstand der Fraktion 91 bis 94°.

Ihr Schmelzpunkt war ebenfalls 174°; ebenso trat mit Baeyer'schem Reagens momentan Entfärbung ein.

Da nur sehr wenig Produkt vorlag, sodass zur genaueren Untersuchung keine Verbrennung gemacht werden konnte, versuchte ich durch Titration Aufklärung über das Molekulargewicht der Säure zu erhalten.

Ich löste deshalb 0,0925 gr Säure in Alkohol, versetzte mit einem Tropfen Phenolphtaleïnlösung und titrierte mit 1/10 Normalnatronlauge. Dabei wurden 14,4 ccm entsprechend 0,0584 gr NaOH verbraucht. Berechnet man daraus, das Molekulargewicht für eine dreibasische Säure, so erhält man 190, während das Molekulargewicht der nach der Synthese zu erwartenden Säure 188 ist.

Die titrierte Flüssigkeit verdampfte ich in einer gewogenen Porzellanschale auf dem Wasserbade zur Trockne und zog den Rückstand zur Entfernung des Phenolphtaleïns mit absolutem Alkohol aus. Nach dem abermaligem Trocknen blieben 0,1252 gr Natriumsalz zurück, während sich rechnerisch für 0,0952 gr Säure 0,1259 gr Salz ergeben. Die angewandte Säure war also rein.

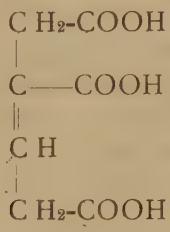
Durch die Untersuchung wurde festgestellt, dass die für die Identität eines Körpers erforderlichen Konstanten, wie Schmelzpunkt, Kristallform, Molekulargewicht völlig andere Werte ergaben, als wie sie der Akonitsäure zukommen.

In der erhaltenen Säure dürfte daher ein synthetisches Produkt vorliegen.

Da bei der Elektrolyse ein Estersalz verwendet wurde, dem nach den Untersuchungen von Tillmann bestimmt die Formel:

$$\begin{array}{l} CH_2\text{-}COO\text{-}C_2H_5 \\ | \\ C\text{---}COO\text{-}C_2H_5 \\ \| \\ CH\text{---}COO\text{-}K \end{array}$$

zukommt, dürfte es sich in unserem Falle um die β Butentricarbonsäure handeln, deren Konstitutionsformel folgende ist:



Es war nun nicht ausgeschlossen, dass noch Anteile des synthetischen Körpers in dem nach der Unterbrechung der Vakuumdestillation im Kolben gebliebenen braunen dickflüssigen Rückstand vorhanden sein konnte. Trotzdem schon aus dem Aussehen des Rückstandes zu schliessen war, dass er grosse Mengen harzige Substanzen enthält und seine Untersuchung daher ausserordentlich schwierig sein musste, wollte ich es doch noch auf verschiedene Weise versuchen, daraus weitere Anteile der obigen Säure zu isolieren, um dann eventl. mit grösseren Mengen eine genauere Identifizierung durchführen zu können.

Zuerst versuchte ich, einen Teil mit Salzsäure zu verseifen, um die bei ungesättigten Säuren beim Kochen mit Alkalien vielfach eintretende Wasseranlagerung zu vermeiden.

10 gr des Rückstandes wurden zu diesem Zweck mit konzentrierter Salzsäure längere Zeit am Rückflusskühler erhitzt. Ungefähr 7 gr des Rückstandes gingen in Lösung, während der Rest als festes braunes Harz zurückblieb, das abfiltriert wurde. Durch Eindampfen zur Trockne vertrieb ich die Salzsäure, nahm den dadurch erhaltenen braunen Rückstand in wenig Wasser auf und neutralisierte ihn mit Natriumkarbonat, wodurch eine dunkelbraune Lösung entstand.

Da nun bei früheren Arbeiten gefunden worden war, dass bei derartigen Lösungen durch sukzessives Fällen mit Salzen von Schwermetallen, zuerst die braunen Ver-

unreinigungen niedergerissen werden und später das reine Salz ausfällt, nahm ich eine Reinigung mit Cadmiumsulfat vor, mit dem in früheren Fällen sehr gute Resultate erzielt worden waren.

Ich versetzte deshalb die dunkelbraune Lösung mit wenig Cadmiumsulfat und filtrierte den dadurch ausgefallenen tiefbraunen Niederschlag ab. Auf dieselbe Weise wurden noch fünf Fällungen vorgenommen, bis im letzten Filtrat keine Fällung mehr eintrat. Die Farbe der einzelnen Niederschläge wurde immer etwas heller, der letzte Niederschlag war ockergelb. Das noch strohgelb gefärbte Filtrat engte ich noch etwas ein, machte durch Salzsäure daraus die Säure frei und zog diese mit Äther aus. Die Niederschläge wurden einzeln mit Salzsäure gelöst, wobei bei den drei ersten, sehr dunkel gefärbten, harzige Rückstände ungelöst blieben, die abfiltriert wurden. Aus diesen Lösungen gewann ich die Säure durch Versetzen mit Salzsäure bis zur Tropäolinreaktion und Ausziehen der Lösung mit Äther. Nach dem Verdunsten des Äthers blieben völlig gleich aussehende, braune durchsichtige Syrup zurück, die nach monatelangem Stehen zu glasigen durchsichtigen Massen erstarrten, ohne Kristalle auszuscheiden. Sie waren alle in Wasser leicht löslich; ihre Lösungen reagierten sauer und entfärbten Baeyer'sches Reagens augenblicklich. Es mussten also darin ungesättigte Säuren enthalten sein.

Einen weiteren Teil des Destillationsrückstands verseifte ich mit alkoholischem Kaliumhydroxyd in der bekannten Weise; dabei blieb ein bedeutend grösserer Teil ungelöstes Harz zurück, als bei der Verseifung mit konzentrierter Salzsäure.

Aus der vom Harz abfiltrierten braunen Lösung wurde die Säure mit Salzsäure in Freiheit gesetzt und daraus mit Äther ausgezogen. Auch der durch Eindampfen der ausgeätherten Lösung erhaltene braune Rückstand wurde nochmals mit Äther extrahiert. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb derselbe braune Syrup zurück, wie er beim ersten Versuch resultierte.

Die so erhaltenen Produkte waren für eine genauere Untersuchung wenig geeignet und da es sich im vorliegenden Falle um ungesättigte Verbindungen handelt, bei denen bei der Verseifung leicht weitgehende Zersetzung eintritt, versuchte ich die Verbindung durch Reduktion in eine gesättigte überzuführen und so vielleicht für die Untersuchung günstigere Körper zu erhalten.

Es wurden deshalb 20 Gramm des Destillationsrückstandes in einem Kölbchen mit Wasser überschichtet, mit Schwefelsäure angesäuert und nach Zugabe von 3%igem Natriumamalgam schwach erwärmt, wobei die im Verlaufe des Prozesses eintretende alkalische Reaktion durch Zugabe von verdünnter Schwefelsäure aufgehoben wurde. Nach 3 tägiger Einwirkung war der grösste Teil des Rückstandes infolge Verseifung des Esters in Lösung gegangen, während sich ein festes braunes Harz am Boden abgesetzt hatte. Die mit einer Probe vorgenommene Baeyer'sche Reaktion ergab, dass noch immer ungesättigte Substanzen vorhanden waren. Auch nach nochmaliger 2 tägiger Einwirkung von Amalgam auf die vom Quecksilber und Harz abfiltrierte gelbbraune Flüssigkeit blieb die Reaktion mit $KMnO_4$ unverändert die gleiche wie vorhin. Es wurde daher vom Quecksilber abfiltriert, die Säure mit Salzsäure in Freiheit gesetzt und mit Aether extrahiert. Ebenso wurde der beim Eindampfen der wässerigen Lösung zur Trockne verbliebene braune Rückstand wiederholt ausgeäthert.

Die vereinigten aetherischen Auszüge hinterliessen nach dem Verdunsten des Aethers denselben braunen Syrup wie bei den beiden anderen Versuchen.

Den noch verbliebenen Rest des Destillationsrückstandes verseifte ich, um für die Untersuchung noch weiteres Material zu gewinnen mit konzentrierter Salzsäure, da bei dieser Art der Verseifung am meisten in Lösung ging und am wenigsten eine Zersetzung zu befürchten war.

Zur weiteren Untersuchung der glasigen braunen Massen versuchte ich durch Ausziehen und Wiederausfällen mit den verschiedensten Lösungsmitteln (es wurden verwendet: Äther, Benzin, Benzol, Aceton, Chloroform) ein

reines Produkt zu isolieren, aber alle Versuche schlugen fehl. Stets wurden die braunen Syrup, die für eine genauere Untersuchung ungeeignet sind, wieder gewonnen.

Es musste also die Identifizierung aufgegeben werden.

Die Elektrolyse des Diestersalzes I mit Kaliumäthylmalonat hat gezeigt, dass zwar eine synthetische Reaktion eintritt, jedoch nicht in dem Masse wie bei der Elektrolyse mit Acetat.

Sicherlich ist auch anzunehmen, dass eine Oxydation des Elektrolyten bezw. auch der Elektrolysenprodukte eintritt, wozu natürlich das Vorhandensein einer doppelten Bindung die Veranlassung gibt.

Eine Untersuchung dieser Verhältnisse erfordert natürlich ein besonderes Studium, wozu hauptsächlich grössere Materialmengen nötig wären.